



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 102 22 683 A 1

51 Int. Cl.⁷:
C 08 F 4/646
C 08 F 4/642
C 08 F 4/64
C 08 F 10/14

21 Aktenzeichen: 102 22 683.0
22 Anmeldetag: 22. 5. 2002
43 Offenlegungstag: 8. 5. 2003

DE 102 22 683 A 1

30 Unionspriorität:
01-152270 22. 05. 2001 JP

71 Anmelder:
Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP

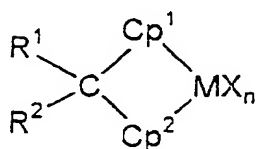
74 Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

72 Erfinder:
Ot, Nobuo, Narashino, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung eines Polymers einer Vinylverbindung

57 Ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers, umfassend die Polymerisation einer Vinylverbindung (I) der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$, in der die sterischen Parameter Es und B1 des Substituenten R -1,64 oder weniger bzw. 1,53 oder mehr sind, oder einer Vinylverbindung (II) der allgemeinen formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$, in der ein Substituent R' ein sekundärer oder tertiärer Alkylrest ist, in Gegenwart eines Katalysators, erhalten durch Kombinieren:
(A) einer Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel (1)



[1]

(B) einer Organoaluminiumverbindung und
(C) einer Borverbindung.

DE 102 22 683 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers einer Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten.

5 [0002] Auf dem Fachgebiet der Polymerisation von Olefinen, wie Polyethylen und Polypropylen, ergab sich eine Entwicklung bei der Herstellung von Polymeren mit Eigenschaften, die sich von denen üblicher Polymere unterscheiden durch das Auftreten von einem Katalysator mit einer einzigen Reaktionsstelle, wie sogenannten Metallocen- und Nichtmetallocenkatalysatoren.

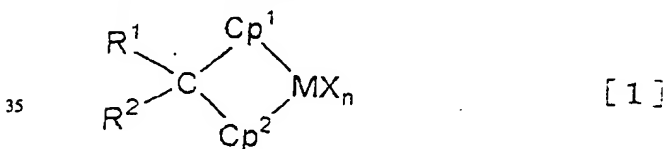
[0003] In Bezug auf die Polymerisation einer Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten, wie Vinylcyclohexan, wird die Verwendung eines solchen Katalysators vorgeschlagen, und zum Beispiel werden Verfahren zur Herstellung von Copolymeren von Ethylen und Vinylcyclohexan in Polymer Science USSR, Band 32, Nr. 9, 1868-1872 (1990) und Polymer, Band 134(9), 1941 (1993) offenbart.

[0004] Ein solches Polymer der Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten zeigt ähnliche Eigenschaften wie Polyvinylchlorid, daher wird es als chlorfreies Material erwartet. Jedoch ist im bekannten Verfahren die Copolymerisierbarkeit der verwendeten Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten gering (genauer ist der Anteil der von der Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten abgeleiteten Einheiten, die in einem erhaltenen Polymer enthalten sind ziemlich gering, verglichen mit dem Anteil der bei der Polymerisation eingebrachten Vinylverbindung). Daher war es schwierig, auf effiziente Weise ein Copolymer mit hohem Anteil der von einer Vinylverbindung mit voluminösem Substituenten abgeleiteten Einheiten zu erhalten, und weiter ein Homopolymer der Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten zu erhalten.

[0005] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein Verfahren zur effizienten Herstellung eines Homopolymers der Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten oder eines Copolymers, das von der Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten abgeleitete Einheiten enthält, bei guter Copolymerisierbarkeit bereitzustellen.

25 [0006] Genauer betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers, umfassend die Polymerisation einer Vinylverbindung (I) der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$, in der die sterischen Parameter Es und B1 des Substituenten R -1,64 oder weniger bzw. 1,53 oder mehr sind, oder einer Vinylverbindung (II) der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$, in der ein Substituent R' ein sekundärer oder tertiärer Alkylrest ist, in Gegenwart eines Katalysators, erhalten durch Kombinieren:

30 (A) einer Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel [1]



40 in der M ein Übergangsmetall darstellt; jeder Rest Cp^1 und Cp^2 unabhängig ein anionisches Gerüst vom Cyclopentadienyltyp darstellt; jeder Rest R^1 und R^2 unabhängig ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt und sie verbunden sein und eine Ringstruktur durch C bilden können; X ein Halogenatom, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Heteroatom darstellt; und n eine Zahl von 0 bis 4 darstellt;

(B) mindestens einer Aluminiumverbindung, ausgewählt aus den folgenden (B1) bis (B3):

- 45 (B1) eine Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel E^1_aAlZ_3 ,
 (B2) ein cyclisches Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $\{-\text{Al}(\text{E}^2)-\text{O}\}_b$, und
 (B3) ein lineares Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $\text{E}^3\{-\text{Al}(\text{E}^3)-\text{O}\}_c\text{AlE}^3_2$

50 (wobei E^1 bis E^3 jeweils einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen und alle Reste E^1 , E^2 und E^3 gleich oder verschieden sein können; Z ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom darstellt und alle Reste Z gleich oder verschieden sein können; a eine Zahl darstellt, die $0 < a \leq 3$ erfüllt; b eine ganze Zahl von nicht weniger als 2 darstellt; und c eine ganze Zahl von nicht weniger als 1 darstellt); und

(C) mindestens einer Borverbindung, ausgewählt aus den folgenden (C1) bis (C3):

- 55 (C1) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3$,
 (C2) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $\text{G}^+(\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3\text{Q}^4)^-$ und
 (C3) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $(\text{L}-\text{H})^+(\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3\text{Q}^4)^-$

60 (wobei B ein Boratom im dreiwertigen Wertigkeitszustand ist, Q^1-Q^4 ein Halogenatom, Kohlenwasserstoffrest, halogenierter Kohlenwasserstoffrest, eine substituierte Silylgruppe, ein Alkoxyrest oder eine disubstituierte Aminogruppe sind, die jeweils gleich oder verschieden sein können. G^+ ist ein anorganisches oder organisches Kation, L eine neutrale Lewis-Base und $(\text{L}-\text{H})^+$ eine Brönsted-Säure).

[0007] Fig. 1 ist ein ^{13}C -NMR-Spektrum des in Beispiel 1 erhaltenen Polymers.

[0008] Fig. 2 ist ein ^{13}C -NMR-Spektrum des in Beispiel 2 erhaltenen Polymers.

[0009] Fig. 3 ist ein ^{13}C -NMR-Spektrum des in Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Polymers.

65 [0010] Fig. 4 ist ein ^{13}C -NMR-Spektrum des in Beispiel 3 erhaltenen Polymers.

[0011] Fig. 5 ist ein ^{13}C -NMR-Spektrum des in Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Polymers.

[0012] Fig. 6 ist ein ^{13}C -NMR-Spektrum des in Beispiel 4 erhaltenen Polymers.

[0013] Fig. 7 ist ein ^{13}C -NMR-Spektrum des in Beispiel 5 erhaltenen Polymers.

[0014] Fig. 8 ist ein ^{13}C -NMR-Spektrum des in Beispiel 6 erhaltenen Polymers.

[0015] Fig. 9 ist ein ^{13}C -NMR-Spektrum des in Beispiel 7 erhaltenen Polymers.

[0016] In der vorliegenden Erfindung ist die als Katalysatorbestandteil zur Additionspolymerisation einer Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten verwendete Übergangsmetallverbindung eine Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel [1], vorzugsweise eine Bis-Cp-Metallocenverbindung mit (substituierter) Methyl-Verbrückung.

[0017] In der allgemeinen Formel [1] stellt M ein Übergangsmetallatom dar. Als Übergangsmetall werden verschiedene Übergangsmetalle aufgeführt, und die Übergangsmetallatome der Gruppe 4 des Periodensystems (1993, IUPAC), wie ein Titanatom, Zirkoniumatom und Hafniumatom, sind bevorzugt und ein Titanatom und Zirkoniumatom sind stärker bevorzugt. In der allgemeinen Formel [1] stellen Cp^1 und Cp^2 jeweils unabhängig einen Rest mit einem anionischem Gerüst vom Cyclopentadienyltyp dar, zum Beispiel können eine η^5 -(substituierte) Cyclopentadienylgruppe, η^5 -(substituierte) Indenylgruppe und η^5 -(substituierte) Fluorenylgruppe aufgeführt werden. Spezielle Beispiele des Substituenten schließen eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert-Butyl-, Phenyl-, Naphthyl-, Anthracenyl-, Phenanthrylgruppe, ein Fluor-, Chlor-, Bromatom, eine Methoxy-, Phenoxy- und Furylgruppe ein. Die Anzahl der Substituenten kann einer, zwei oder mehrere sein, und mehrere Substituenten können eine Ringstruktur bilden. Als Rest mit einem anionischen Gerüst des Cyclopentadienyltyps ist eine η^5 -(substituierte) Indenylgruppe bevorzugt.

[0018] In der Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel [1] sind zwei Reste mit einem anionischem Gerüst des Cyclopentadienyltyps (Cp^1 und Cp^2) durch ein Kohlenstoffatom verbunden.

[0019] In der allgemeinen Formel [1] stellen die jeweiligen Reste R^1 und R^2 unabhängig ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen dar, und sie können unter Bildung einer Ringstruktur zusammen mit C (Kohlenstoffatom) kombiniert werden.

[0020] Hier schließt der Kohlenwasserstoffrest Alkylreste, Aralkylreste und Arylreste, vorzugsweise Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aralkylreste mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen und Arylreste mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ein.

[0021] Spezielle Beispiele des Alkylrests mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen schließen eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, Isobutyl-, n-Pentyl-, Neopentyl-, n-Hexyl-, n-4ctyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl-, n-Pentadecyl- und n-Eicosylgruppe und dergleichen ein. Eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert-Butyl-, Isobutyl- oder n-Pentylgruppe ist stärker bevorzugt.

[0022] Spezielle Beispiele des Aralkylrests mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen schließen eine Benzyl-, (2-Methylphenyl)methyl-, (3-Methylphenyl)methyl-, (4-Methylphenyl)methyl-, (2,3-Dimethylphenyl)methyl-, (2,4-Dimethylphenyl)methyl-, (2,5-Dimethylphenyl)methyl-, (2,6-Dimethylphenyl)methyl-, (3,4-Dimethylphenyl)methyl-, (3,5-Dimethylphenyl)methyl-, (2,3,4-Trimethylphenyl)methyl-, (2,3,5-Trimethylphenyl)methyl-, (2,3,6-Trimethylphenyl)methyl-, (3,4,5-Trimethylphenyl)methyl-, (2,4,6-Trimethylphenyl)methyl-, (2,3,4,5-Tetramethylphenyl)methyl-, (2,3,4,6-Tetramethylphenyl)methyl-, (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)methyl-, (Pentamethylphenyl)methyl-, (Ethylphenyl)methyl-, (n-Propylphenyl)methyl-, (Isopropylphenyl)methyl-, (n-Butylphenyl)methyl-, (sec-Butylphenyl)methyl-, (tert-Butylphenyl)methyl-, (n-Pentylphenyl)methyl-, (Neopentylphenyl)methyl-, (n-Hexylphenyl)methyl-, (n-Octylphenyl)methyl-, (n-Decylphenyl)methyl-, (n-Dodecylphenyl)methyl-, Naphthylmethyl- und Anthracenylmethylgruppe und dergleichen ein, und eine Benzylgruppe ist stärker bevorzugt.

[0023] Spezielle Beispiele des Arylrests mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen schließen eine Phenyl-, 2-Tolyl-, 3-Tolyl-, 4-Tolyl-, 2,3-Xyl-, 2,4-Xyl-, 2,5-Xyl-, 2,6-Xyl-, 3,4-Xyl-, 3,5-Xyl-, 2,3,4-Trimethylphenyl-, 2,3,5-Trimethylphenyl-, 2,3,6-Trimethylphenyl-, 2,4,6-Trimethylphenyl-, 3,4,5-Trimethylphenyl-, 2,3,4,5-Tetramethylphenyl-, 2,3,4,6-Tetramethylphenyl-, 2,3,5,6-Tetramethylphenyl-, Pentamethylphenyl-, Ethylphenyl-, n-Propylphenyl-, Isopropylphenyl-, n-Butylphenyl-, sec-Butylphenyl-, tert-Butylphenyl-, n-Pentylphenyl-, Neopentylphenyl-, n-Hexylphenyl-, n-Octylphenyl-, n-Decylphenyl-, n-Dodecylphenyl-, n-Tetradecylphenyl-, Naphthyl- und Anthracenylgruppe und dergleichen ein, und eine Phenylgruppe ist stärker bevorzugt.

[0024] Vorzugsweise sind die Reste R^1 bzw. R^2 ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Phenyl-, 2,6-Diisopropyl- oder Benzylgruppe.

[0025] Wenn der Rest R^1 mit R^2 zusammen mit C unter Bildung einer Ringstruktur kombiniert wird, wird eine Cyclobutyliden-, Cyclopentyliden-, Cyclohexyliden-, Cyclooctyliden- oder 2,5-Dimethylcyclopentylidengruppe und dergleichen gebildet.

[0026] X in der allgemeinen Formel [1] stellt ein Halogenatom, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Heteroatom dar und n ist eine Zahl von 0 bis 4 (wenn n null ist, ist X nicht vorhanden).

[0027] Als Halogenatom werden ein Fluor-, Chlor-, Brom-, Jodatome aufgeführt, und ein Chloratom ist bevorzugt. Die Kohlenwasserstoffreste sind die gleichen wie die für R^1 und R^2 beschriebenen, und eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Phenyl-, 2,6-Diisopropyl- oder Benzylgruppe ist bevorzugt.

[0028] Das Heteroatom in dem ein Heteroatom enthaltenden Rest schließt ein Stickstoffatom, Phosphoratom, Sauerstoffatom und Schwefelatom ein, und Beispiele davon schließen einen Kohlenwasserstoffaminorest, und Kohlenwasserstoffthioester und dergleichen, und vorzugsweise einen Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylthio-, Arylthio-, Dialkylamino-, Diarylamino-, Dialkylphosphin- oder Diarylphosphinrest, stärker bevorzugt eine Methoxy-, Ethoxy-, n- oder iso-Propoxy-, n-, sec-, iso- oder tert-Butoxy-, Phenoxy-, Thiomethoxy-, Dimethylamino-, Diethylamino-, Dipropylamino-, Dibutylamino-, Diphenylamino-, Pyrrol- oder Dimethylphosphingruppe ein.

[0029] Weiter schließen spezielle Beispiele der Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel [1] ein:

Isopropylidenbis(cyclopentadienyl)titandichlorid,
Isopropylidenbis(2-methylcyclopentadienyl)titandichlorid,
Isopropylidenbis(3-methylcyclopentadienyl)titandichlorid,
Isopropylidenbis(2-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid,
Isopropylidenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid,
Isopropylidenbis(2,3-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,

- Isopropylidenbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2,5-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(3,4-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2,3-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 5 Isopropylidenbis(2,4-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2,5-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(3,5-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2,3,4-trimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 10 Isopropylidenbis(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2-methyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(3-methyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2-n-butyl-1-indenyl)titandichlorid,
 15 Isopropylidenbis(3-n-butyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2,3-dimethyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2,4-dimethyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2,5-dimethyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(3,4-dimethyl-1-indenyl)titandichlorid,
 20 Isopropylidenbis(2,3-ethylmethyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2,4-ethylmethyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2,5-ethylmethyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(3,5-ethylmethyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2,3,4-trimethyl-1-indenyl)titandichlorid,
 25 Isopropylidenbis(2,3,5-trimethyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(3-methyl-4-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,
 30 Isopropylidenbis(2-methyl-5-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(3-methyl-5-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(4,5-benzo-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2-n-butyl-1-indenyl)titandichlorid,
 1,1-Cyclopentylidenbis(1-indenyl)titandichlorid,
 35 Isopropylidenbis(3-cyclopenta[c]phenanthryl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(9-fluorenyl)titandichlorid,
 Isopropyliden(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Isopropyliden(cyclopentadienyl)(1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropyliden(methylcyclopentadienyl)(1-indenyl)titandichlorid,
 40 Isopropyliden(n-butylcyclopentadienyl)(1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropyliden(tetramethylcyclopentadienyl)(1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropyliden(cyclopentadienyl)(9-fluorenyl)titandichlorid,
 Isopropyliden(methylcyclopentadienyl)(9-fluorenyl)titandichlorid,
 Isopropyliden(n-butylcyclopentadienyl)(9-fluorenyl)titandichlorid,
 45 Isopropyliden(tetramethylcyclopentadienyl)(9-fluorenyl)titandichlorid,
 Isopropyliden(1-indenyl)(9-fluorenyl)titandichlorid,
 Methylenbis(cyclopentadienyl)titandichlorid,
 Methylenbis(2-methylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Methylenbis(3-methylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 50 Methylenbis(2-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Methylenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Methylenbis(2,3-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Methylenbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Methylenbis(2,5-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 55 Methylenbis(3,4-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Methylenbis(2,3-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Methylenbis(2,4-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Methylenbis(2,5-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Methylenbis(3,5-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 60 Methylenbis(2,3,4-trimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Methylenbis(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Methylenbis(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(1-indenyl)titandichlorid,
 Methylenbis(2-methyl-1-indenyl)titandichlorid,
 65 Methylenbis(3-methyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Methylenbis(2-n-butyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Methylenbis(3-n-butyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Methylenbis(2,3-dimethyl-1-indenyl)titandichlorid,

Methylenbis(2,4-dimethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(2,5-dimethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(3,4-dimethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(2,3-ethylmethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(2,4-ethylmethyl-1-indenyl)titandichlorid,	5
Methylenbis(2,5-ethylmethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(3,5-ethylmethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(2,3,4-trimethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(2,3,5-trimethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(tetramethyl-1-indenyl)titandichlorid,	10
Methylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(2-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(3-methyl-4-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(2-methyl-5-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,	15
Methylenbis(3-methyl-5-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(4,5-benzo-1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(2-n-butyl-1-indenyl)titandichlorid,	
1,1-Cyclopentylidenbis(1-indenyl)titandichlorid,	
Methylenbis(3-cyclopenta[c]phenanthryl)titandichlorid,	20
Methylenbis(9-fluorenyl)titandichlorid,	
Methylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Methylen(cyclopentadienyl)(1-indenyl)titandichlorid,	
Methylen(methylcyclopentadienyl)(1-indenyl)titandichlorid,	
Methylen(n-butylcyclopentadienyl)(1-indenyl)titandichlorid,	25
Methylen(tetramethylcyclopentadienyl)(1-indenyl)titandichlorid,	
Methylen(cyclopentadienyl)(9-fluorenyl)titandichlorid,	
Methylen(methylcyclopentadienyl)(9-fluorenyl)titandichlorid,	
Methylen(n-butylcyclopentadienyl)(9-fluorenyl)titandichlorid,	
Methylen(tetramethylcyclopentadienyl)(9-fluorenyl)titandichlorid,	30
Methylen(1-indenyl)(9-fluorenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(cyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2-methylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(3-methylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid,	35
Diphenylmethylenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2,3-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2,5-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(3,4-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	40
Diphenylmethylenbis(2,3-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2,4-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2,5-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(3,5-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2,3,4-trimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	45
Diphenylmethylenbis(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2-methyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(3-methyl-1-indenyl)titandichlorid,	50
Diphenylmethylenbis(2-n-butyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(3-n-butyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2,3-dimethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2,4-dimethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2,5-dimethyl-1-indenyl)titandichlorid,	55
Diphenylmethylenbis(3,4-dimethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2,3-ethylmethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2,4-ethylmethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2,5-ethylmethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(3,5-ethylmethyl-1-indenyl)titandichlorid,	60
Diphenylmethylenbis(2,3,4-trimethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2,3,5-trimethyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,	65
Diphenylmethylenbis(3-methyl-4-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(2-methyl-5-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,	
Diphenylmethylenbis(3-methyl-5-phenyl-1-indenyl)titandichlorid,	

Diphenylmethylenbis(4,5-benzo-1-indenyl)titandichlorid,
 Isopropylidenbis(2-n-butyl-1-indenyl)titandichlorid,
 Diphenylmethylenbis(3-cyclopenta[c]phenanthryl)titandichlorid,
 Diphenylmethylenbis(9-fluorenyl)titandichlorid,
 5 Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid,
 Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(1-indenyl)titandichlorid,
 Diphenylmethylen(methylcyclopentadienyl)(1-indenyl)titandichlorid,
 Diphenylmethylen(n-butylcyclopentadienyl)(1-indenyl)titandichlorid,
 Diphenylmethylen(tetramethylcyclopentadienyl)(1-indenyl)titandichlorid,
 10 Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(9-fluorenyl)titandichlorid,
 Diphenylmethylen(methylcyclopentadienyl)(9-fluorenyl)titandichlorid,
 Diphenylmethylen(n-butylcyclopentadienyl)(9-fluorenyl)titandichlorid,
 Diphenylmethylen(tetramethylcyclopentadienyl)(9-fluorenyl)titandichlorid und
 Diphenylmethylen(1-indenyl)(9-fluorenyl)titandichlorid und dergleichen.

15 **[0030]** Weiter werden Verbindungen, in denen Titan in den vorstehenden Verbindungen durch ein Zirkonium- oder Hafniumatom ersetzt ist, ebenfalls beispielhaft angeführt.

[0031] Unter diesen schließen bevorzugte Beispiele ein

Isopropylidenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Isopropylidenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titandichlorid,
 20 Isopropylidenbis(2-methyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Isopropylidenbis(2-phenyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Isopropylidenbis(4,5-benzo-1-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 1,1-Cyclopentylidenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Isopropylidenbis(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirkoniumdichlorid,
 25 Isopropylidenbis(9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diphenylmethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diphenylmethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titandichlorid,
 Diphenylmethylenbis(2-methyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diphenylmethylenbis(2-phenyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 30 Diphenylmethylenbis(4,5-benzo-1-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diphenylmethylenbis(3-cyclopenta[c]phenanthryl)zirkoniumdichlorid und

Diphenylmethylenbis(9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid, stärker bevorzugte Beispiele schließen Isopropylidenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid, Isopropylidenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2-phenyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid und Isopropylidenbis(4,5-benzo-1-indenyl)zirkoniumdichlorid ein, und Isopropylidenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid oder Isopropylidenbis(4,5-benzo-1-indenyl)zirkoniumdichlorid ist am stärksten bevorzugt.

35 **[0032]** Diese Übergangsmetallverbindungen können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden. In der vorliegenden Erfindung können Übergangsmetallverbindungen des μ -Oxotyps oder Bis- μ -oxotyps, die Reaktionsprodukte von 1 mol der Übergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel [1] mit einem halben Mol Wasser oder der äquimolaren Menge Wasser sind, verwendet werden.

40 **[0033]** Die Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel [1] wird als Katalysatorbestandteil in der Additions-polymerisation einer Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten verwendet. In der vorliegenden Erfindung ist ein bevorzugter Katalysator, der für die Additionspolymerisation der Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten verwendet wird, ein Katalysator zur Polymerisation einer Vinylverbindung, erhalten durch Inkontaktbringen der Übergangsmetallverbindung (A) der allgemeinen Formel [1] mit nachstehend beschriebenem (B) und/oder (C):

45 (B) mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus den folgenden (B 1) bis (B 3):

(B 1) eine Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel $E^1_aAlZ_{3-a}$,

(B 2) ein cyclisches Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $\{-Al(E^2)-O\}_b$, und

(B 3) ein lineares Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $E^3\{-Al(E^3)-O\}_cAlE^3_2$

50 (wobei E^1 bis E^3 jeweils einen Kohlenwasserstoffrest darstellen und alle Reste E^1 , E^2 und E^3 gleich oder verschieden sein können; Z ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom darstellt und alle Reste Z gleich oder verschieden sein können; a eine Zahl darstellt; die $0 < a \leq 3$ erfüllt; b eine ganze Zahl von nicht weniger als 2 darstellt; und c eine ganze Zahl von nicht weniger als 1 darstellt); und

55 (C) eine beliebige der nachstehend beschriebenen Borverbindungen (C1) bis (C3):

(C1) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $BQ^1Q^2Q^3$,

(C2) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ und

(C3) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$

60 (wobei B ein Boratom im dreiwertigen Wertigkeitszustand ist, Q^1-Q^4 ein Halogenatom, Kohlenwasserstoffrest, halogenierter Kohlenwasserstoffrest, eine substituierte Silylgruppe, ein Alkoxyrest oder eine disubstituierte Aminogruppe sind, die gleich oder verschieden sein können. G^+ ist ein anorganisches oder organisches Kation, L eine neutrale Lewis-Base und $(L-H)^+$ eine Brönsted-Säure).

65 **[0034]** Bevorzugte Katalysatoren zur Polymerisation einer Vinylverbindung sind nachstehend im Einzelnen beschrieben.

(B) Aluminiumverbindung

[0035] In der Aluminiumverbindung (B) ist der Kohlenwasserstoffrest in den Resten E^1 , E^2 und E^3 vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und stärker bevorzugt ein Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.

[0036] Spezielle Beispiele der Organoaluminiumverbindung (B1) der allgemeinen Formel $E^1_n AlZ_{3-n}$ schließen Trialkylaluminiumverbindungen, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tripropylaluminium, Triisobutylaluminium und Trihexylaluminium; Dialkylaluminiumchloride, wie Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Dipropylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid und Dihexylaluminiumchlorid; Alkylaluminiumdichloride, wie Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Propylaluminiumdichlorid, Isobutylaluminiumdichlorid und Hexylaluminiumdichlorid; und Dialkylaluminiumhydride, wie Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Dipropylaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid und Dihexylaluminiumhydrid usw., ein.

[0037] Unter ihnen sind Trialkylaluminiumverbindungen bevorzugt und Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium stärker bevorzugt.

[0038] Spezielle Beispiele von E^2 und E^3 in (B2) einem cyclischen Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $\{-Al(E^2)-O\}_b$ und (B3) einem linearen Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $E^3-\{Al(E^3)-O\}_c AlE^3_2$ schließen einen Alkylrest, wie eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, n-Pentyl- und Neopentylgruppe, ein. b ist eine ganze Zahl von nicht weniger als 2, c ist eine ganze Zahl von nicht weniger als 1. Jeder Rest E^2 und E^3 ist vorzugsweise eine Methyl- oder Isobutylgruppe. b ist 2 bis 40 und c ist 1 bis 40.

[0039] Das vorstehende Aluminoxan wird mit verschiedenen Verfahren hergestellt. Das Verfahren ist nicht besonders beschränkt und das Aluminoxan kann gemäß einem bekannten Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel wird das Aluminoxan durch Inkontaktbringen einer Lösung, die durch Lösen einer Trialkylaluminiumverbindung (z. B. Trimethylaluminium usw.) in einem geeigneten organischen Lösungsmittel (z. B. Benzol, aliphatischer Kohlenwasserstoff usw.) mit Wasser hergestellt. Ebenfalls kann ein Verfahren zur Herstellung des Aluminoxans durch Inkontaktbringen einer Trialkylaluminiumverbindung (z. B. Trimethylaluminium usw.) mit einem Kristallwasser enthaltenden Metallsalz (z. B. Kupfersulfathydrat usw.) veranschaulicht werden.

[0040] Es wird berücksichtigt, dass die so erhaltenen Aluminoxane und im Handel erhältlichen Aluminoxane im Allgemeinen ein Gemisch von (B2) und (B3) sind.

(C) Borverbindung

[0041] In der Borverbindung (C1) der allgemeinen Formel $BQ^1Q^2Q^3$ stellt B ein Boratom im dreiwertigen Wertigkeitszustand dar; sind die Reste Q^1 bis Q^3 jeweils ein Halogenatom, ein Kohlenwasserstoffrest, halogenierter Kohlenwasserstoffrest, eine substituierte Silylgruppe, ein Alkoxyrest oder eine disubstituierte Aminogruppe und können gleich oder verschieden sein. Jeder Rest Q^1 bis Q^3 ist vorzugsweise ein Halogenatom, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein halogenierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine substituierte Silylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine disubstituierte Aminogruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, und jeder der stärker bevorzugten Resten Q^1 bis Q^3 ist ein Halogenatom, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein halogenierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Jeder der stärker bevorzugten Reste Q^1 bis Q^3 ist ein fluorierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der mindestens ein Fluoratom enthält, und insbesondere ist jeder der Reste Q^1 bis Q^3 vorzugsweise ein fluorierter Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, der mindestens ein Fluoratom enthält.

[0042] Spezielle Beispiele der Verbindung (C1) schließen Tris(pentafluorphenyl)boran, Tris(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)boran, Tris(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)boran, Tris(3,4,5-trifluorphenyl)boran, Tris(2,3,4-trifluorphenyl)boran und Phenylbis(pentafluorphenyl)boran und dergleichen ein, und Tris(pentafluorphenyl)boran ist am stärksten bevorzugt.

[0043] In der Borverbindung (C2) der allgemeinen Formel $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ ist G^+ ein anorganisches oder organisches Kation; B ist ein Boratom im dreiwertigen Wertigkeitszustand; und Q^1 bis Q^4 weisen die für Q^1 bis Q^3 im vorstehend erwähnten (C1) angegebene Bedeutung auf.

[0044] Spezielle Beispiele von G^+ als anorganisches Kation in der Verbindung der allgemeinen Formel $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ schließen ein Ferroceniumkation, alkylsubstituiertes Ferroceniumkation und Silberkation und dergleichen ein, und G^+ als organisches Kation schließt ein Triphenylmethylkation und dergleichen ein. G^+ ist vorzugsweise ein Carbeniumkation, und ein Triphenylmethylkation ist besonders bevorzugt. Als $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ können Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat, Tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)borat, Tetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)borat, Tetrakis(2,3,4-trifluorphenyl)borat, Phenyltris(pentafluorphenyl)borat und Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat und dergleichen aufgeführt werden.

[0045] Diese speziellen Kombinationen schließen Ferroceniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, 1,1'-Dimethylferroceniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Silbertetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triphenylmethyltetrakis(pentafluorphenyl)borat und Triphenylmethyltetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat und dergleichen ein, und Triphenylmethyltetrakis(pentafluorphenyl)borat ist am stärksten bevorzugt.

[0046] Weiter ist in der Borverbindung (C3) der Formel $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^- L$ eine neutrale Lewis-Base; $(L-H)^+$ eine Brönsted-Säure; B ein Boratom im dreiwertigen Wertigkeitszustand und weisen Q^1 bis Q^4 die gleiche Bedeutung wie Q^1 bis Q^3 in der vorstehend erwähnten Lewis-Säure (C1) auf.

[0047] Spezielle Beispiele von $(L-H)^+$ als Brönsted-Säure in der Verbindung der Formel $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ schließen trialkylsubstituiertes Ammonium, N,N-Dialkylanilinium, Dialkylammonium und Triarylphosphonium und dergleichen ein, und Beispiele von $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ schließen die vorstehend beschriebenen ein.

[0048] Diese speziellen Kombinationen schließen Triethylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tripropylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat, N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-Diethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-2,4,6-Pentamethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-Dimethy-

laniliniumtetrakis(3,5-bistrifluormethylphenyl)borat, Diisopropylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Dicyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triphenylphosphoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und dergleichen ein; und Tri(n-butyl)ammoniumtetrakis-(pentafluorphenyl)borat oder N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ist am stärksten bevorzugt.

Polymerisation

- [0049] Ein in der vorliegenden Erfindung verwendeter bevorzugter Katalysator zur Polymerisation einer Vinylverbindung ist ein Katalysator, hergestellt durch Inkontaktbringen der Übergangsmetallverbindung (A) mit der vorstehend beschriebenen Verbindung (B) und/oder Verbindung (C). Hier schließt der Kontakt jede Maßnahme ein, wenn der Katalysator durch Kontakt von (A) mit (B) und/oder (C) gebildet wird. Ein Verfahren zum Inkontaktbringen durch Mischen von (A) mit (B) und/oder (C), vorher verdünnt mit einem Lösungsmittel oder ohne Verdünnen, und Verfahren zur Bildung des Katalysators durch Inkontaktbringen in einem Polymerisationsbehälter unter getrenntem Zuführen und dergleichen kann verwendet werden.
- [0050] Als Verfahren der Zufuhr der jeweiligen Katalysatorbestandteile in einen Polymerisationsbehälter werden die Bestandteile vorzugsweise im wasserfreien Zustand in einem Inertgas (z. B. Stickstoff, Argon) zugeführt, und in diesem Fall können diese Bestandteile in den Polymerisationsbehälter getrennt nach vorhergehendem Inkontaktbringen aller oder zwei von ihnen zugeführt werden.
- [0051] Bei Verwendung eines Katalysators zur Polymerisation, der unter Verwendung von zwei Bestandteilen (A) und (B) hergestellt wird, sind das vorstehende cyclische Aluminoxan (B2) und/oder lineare Aluminoxan (B3) als (B) bevorzugt. Eine andere bevorzugte Ausführungsform des Katalysators zur Olefinpolymerisation schließt einen Katalysator zur Olefinpolymerisation ein, der unter Verwendung der vorstehenden (A), (B) und (C) hergestellt wird. Als (B) wird das vorstehende (B1) einfach verwendet.
- [0052] Die jeweiligen Bestandteile werden bevorzugt so verwendet, dass das Molverhältnis von (B) (in Bezug auf in (B) enthaltene Al-Atome)/(A) üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 10000, vorzugsweise 5 bis 2000, liegt, und das Molverhältnis von (C)/(A) üblicherweise im Bereich von 0,01 bis 100, vorzugsweise 0,5 bis 10, liegt.
- [0053] Wenn die jeweiligen Bestandteile im gelösten Zustand oder im in einem Lösungsmittel suspendierten Zustand verwendet werden, wird die Konzentration der jeweiligen Bestandteile geeignet gemäß den Bedingungen, wie der Eignung einer Vorrichtung zur Zufuhr der jeweiligen Bestandteile in einen Polymerisationsreaktor, gewählt. Die jeweiligen Bestandteile werden vorzugsweise so verwendet, dass die Konzentration von (A) üblicherweise 0,01 bis 500 µmol/g, vorzugsweise 0,05 bis 100 µmol/g, stärker bevorzugt 0,05 bis 50 µmol/g, beträgt; die Konzentration von (B) üblicherweise 0,01 bis 10 000 µmol/g, vorzugsweise 0,1 bis 5000 µmol/g, stärker bevorzugt 0,1 bis 2000 µmol/g, in Bezug auf Al-Atome; und die Konzentration von (C) üblicherweise 0,01 bis 500 µmol/g, vorzugsweise 0,05 bis 200 µmol/g, stärker bevorzugt 0,05 bis 100 µmol/g, beträgt.
- [0054] Als in der vorliegenden Erfindung verwendeter Katalysator können ein anorganischer Träger, wie SiO₂ oder Al₂O₃, und ein teilchenförmiger Träger, einschließlich eines organischen Polymerträgers, wie ein Polymer eines Olefins, wie Ethylen oder Styrol, in Kombination verwendet werden.
- [0055] Bei der praktischen Durchführung des vorliegenden Verfahrens weist das Polymerisationsverfahren keine besondere Einschränkung auf, und ein beliebiges Verfahren, wie zum Beispiel ein chargenweises oder kontinuierliches Gasphasenpolymerisationsverfahren, Massepolymerisationsverfahren, Lösungspolymerisationsverfahren oder Suspensionspolymerisationsverfahren unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels und dergleichen, können verwendet werden. Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, können verschiedene Arten von Lösungsmitteln unter der Bedingung verwendet werden, dass der Katalysator nicht deaktiviert wird, und Beispiele solcher Lösungsmittel schließen einen Kohlenwasserstoff, wie Benzol, Toluol, Pentan, Hexan, Heptan und Cyclohexan und dergleichen; und einen halogenierten Kohlenwasserstoff, wie Dichlormethan und Dichlorstyrol und dergleichen, ein.
- [0056] Die Polymerisationstemperatur ist nicht besonders beschränkt, und -100 bis 250°C werden üblicherweise verwendet und -50 bis 200°C bevorzugt verwendet. Weiter ist der Polymerisationsdruck nicht beschränkt, die Polymerisation wird aber üblicherweise unter einem Druck von 10 MPa oder weniger und vorzugsweise 0,1 MPa bis 5 MPa, durchgeführt. Ein Kettenübertragungsmittel, wie Wasserstoff, kann zum Einstellen des Molekulargewichts des Polymers gegeben werden.
- [0057] Das in der vorliegenden Erfindung zu polymerisierende Monomer wird nachstehend im Einzelnen beschrieben.
- [0058] Die Vinylverbindung in der vorliegenden Erfindung ist eine Vinylverbindung (I) der allgemeinen Formel CH₂=CH-R, in der die sterischen Parameter Es und B1 des Substituenten R -1,64 oder weniger und 1,53 oder mehr sind, oder eine Vinylverbindung (II) der allgemeinen Formel CH₂=CH-R', in der ein Substituent R' ein sekundärer oder tertiärer Alkylrest ist.
- [0059] Die Vinylverbindung (I) wird durch die allgemeine Formel CH₂=CH-R wiedergegeben, in der die sterischen Parameter Es und BL des Substituenten R -1,64 oder weniger bzw. 1,53 oder mehr sind.
- [0060] Hier sind die "sterischen Parameter Es und B1" Parameter, die das sterische Volumen eines Substituenten angeben (im Einzelnen sind Es und B1 ein Hinweis auf das dreidimensionale Ausmaß bzw. zweidimensionale Ausmaß) und werden mit dem in der Literatur beschriebenen Verfahren bestimmt [C. Hansch und A. Leo: "Exploring QSAR Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology", Kapitel 3 (ACS Professional Reference Book, Washington, DC (1995))].
- [0061] In der vorliegenden Erfindung ist der sterische Parameter Es des Substituenten R vorzugsweise -3,10 bis -1,70, stärker bevorzugt -2,80 bis -1,72, weiter bevorzugt -2,35 bis -1,75, am stärksten bevorzugt -2,10 bis -1,75. Während der sterische Parameter B1 des Substituenten R vorzugsweise 1,53 bis 2,90, stärker bevorzugt 1,70 bis 2,70, am stärksten bevorzugt 1,91 bis 2,60 ist.
- [0062] Wenn der Parameter Es mehr als -1,64 oder der Parameter Es geringer als 1,53 ist, können die elastische Erho-

lung und die verzögerte Rückstellung des erhaltenen Polymers schlechter werden. Weiter ist in der vorliegenden Erfindung eine Vinylverbindung, in der der Substituent R ein Kohlenwasserstoffrest ist, bevorzugt, und die, in der der Substituent R ein gesättigter Kohlenwasserstoffrest ist, stärker bevorzugt.

[0063] Spezielle Beispiele der Vinylverbindung (I) schließen 3-Methyl-1-buten (Es: -1,71, B1: 1,90), 3-Methyl-1-penten (Es: -2,37, B1: 1,90), Vinylcyclopentan (Es: -1,75, B1: 1,90), Vinylcyclohexan (Es: -1,81, B1: 1,91), 4,4-Dimethyl-1-penten (Es: -2,91, B1: 2,47), 3-Ethyl-1-penten (Es: -3,12, B1: 2,13), 3,3-Dimethyl-1-buten (Es: -2,78, B1: 2,60), 3,3-Dimethyl-1-penten (Es: -3,40, B1: 2,60), 3,5,5-Trimethyl-1-hexen (Es: -3,09, B1: 1,90), 3,4-Dimethyl-1-penten (Es: -3,05, B1: 1,90), 3-Ethyl-4-methyl-1-penten (Es: -4,35, B1: 1,90) und 3,3-Dimethyl-4-methyl-1-penten (Es: -4,66, B1: 2,60) ein.

[0064] Weiter ist eine in der vorliegenden Erfindung verwendete Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten eine Vinylverbindung (II) der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$, in der der Substituent R' ein sekundärer oder tertiärer Alkylrest ist.

[0065] Als sekundärer oder tertiärer Alkylrest (R') sind ein sekundärer Alkylrest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und ein tertiärer Alkylrest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. R' kann ein Cycloalkylrest und vorzugsweise ein Cycloalkylrest mit einem 3- bis 16-gliedrigen Ring, stärker bevorzugt ein Cycloalkylrest mit einem 3- bis 10-gliedrigen Ring mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen sein. Als R' sind ein Cycloalkylrest mit einem 3- bis 16-gliedrigen Ring, stärker bevorzugt ein Cycloalkylrest mit einem 3- bis 10-gliedrigen Ring mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und ein tertiärer Alkylrest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen bevorzugt.

[0066] Spezielle Beispiele der Vinylverbindung (II) schließen Vinylcyclopropan, Vinylcyclobutan, Vinylcyclopentan, Vinylcyclohexan, Vinylcycloheptan, Vinylcyclooctan, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-hexen, 3-Methyl-1-hepten, 3-Methyl-1-octen, 3,3-Dimethyl-1-buten, 3,3-Dimethyl-1-penten, 3,3-Dimethyl-1-hexen, 3,3-Dimethyl-1-hepten, 3,3-Dimethyl-1-octen, 3,4-Dimethyl-1-penten, 3,4-Dimethyl-1-hepten, 3,4-Dimethyl-1-octen, 3,5-Dimethyl-1-hexen, 3,5-Dimethyl-1-hepten, 3,5-Dimethyl-1-octen, 3,6-Dimethyl-1-hepten, 3,6-Dimethyl-1-octen, 3,7-Dimethyl-1-octen, 3,3,4-Trimethyl-1-penten, 3,3,4-Trimethyl-1-hexen, 3,3,4-Trimethyl-1-hepten, 3,3,4-Trimethyl-1-octen, 3,4,4-Trimethyl-1-penten, 3,4,4-Trimethyl-1-hexen, 3,4,4-Trimethyl-1-hepten, 3,4,4-Trimethyl-1-octen, 5-Vinyl-2-norbornan, 1-Vinyladamantan und 4-Vinyl-1-cyclohexen, vorzugsweise Vinylcyclopentan, Vinylcyclohexan, Vinylcycloheptan, Vinylcyclooctan, 5-Vinyl-2-norbornan, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten; 3-Methyl-1-hexen, 3,3-Dimethyl-1-buten, 3,3-Dimethyl-1-penten, 3,4-Dimethyl-1-penten, 3,5-Dimethyl-1-hexen, 3,3,4-Trimethyl-1-penten und 3,4,4-Trimethyl-1-penten, insbesondere bevorzugt Vinylcyclohexan, 5-Vinyl-2-norbornan, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 3,4-Dimethyl-1-penten und 3,3,4-Trimethyl-1-penten, am stärksten bevorzugt Vinylcyclohexan und 3-Methyl-1-buten.

[0067] In der vorliegenden Erfindung wird die Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten homopolymerisiert oder copolymerisiert. Bei der Copolymerisation sind die Copolymerisation von zwei oder mehreren Vinylverbindungen mit einem voluminösen Substituenten und Copolymerisation der Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten und einem additionspolymerisierbaren Monomer, außer der Vinylverbindung (I) oder (II), möglich.

[0068] Im letzteren Fall zeigt die vorliegende Erfindung hohe Copolymerisierbarkeit.

[0069] Als additionspolymerisierbares Monomer, das sich von den Vinylverbindungen (I) unterscheidet (manchmal einfach als "Olefin" bezeichnet) ist ein Olefin bevorzugt und Ethylen und/oder ein α -Olefin stärker bevorzugt. Spezielle Beispiele des α -Olefins schließen vorzugsweise lineare Olefine, wie Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen und 1-Decen, vorzugsweise Propylen, 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen und stärker bevorzugt Propylen, 1-Buten oder 1-Hexen ein.

[0070] Im erfindungsgemäßen Copolymer kann der Gehalt einer von der copolymerisierten Vinylverbindung (I) oder (II) abgeleiteten Einheit (einfach als "Vinylverbindung (I) oder (II)" bezeichnet) in einem weiten Bereich von 0,1 bis 99 mol%, vorzugsweise 5 bis 99 mol-%, weiter bevorzugt 15 bis 99 mol%, am stärksten bevorzugt 25 bis 99 mol-%, eingesetzt werden. In Bezug auf die Transparenz ist es nicht bevorzugt, dass der Gehalt der Einheit der Vinylverbindung (I) oder (II) im Copolymer zu gering ist, da das erhaltene Copolymer in seinem Gerüst durch die Sequenz der Olefineinheiten Kristalle bilden kann. Der Gehalt der Vinylverbindung (I) oder (II) kann mit ^1H -NMR bestimmt werden.

[0071] Im Polymergerüst (wenn verzweigte Polymerketten in der Polymermolekülkette vorhanden sind, sind sie ebenfalls eingeschlossen) des durch die vorliegende Erfindung hergestellten Polymers sind sekundäre oder tertiäre Kohlenstoffatome, die von der Vinylverbindung (I) oder (II) mit einem voluminösen Substituenten abgeleitet sind, vorhanden. Weiter sind, wenn das Copolymer ein Copolymer von Ethylen und der Vinylverbindung (I) oder (II) ist, von Ethylen abgeleitete sekundäre Gruppen vorhanden. Außerdem sind, wenn das Copolymer ein Copolymer von α -Olefin, wie Propylen, und der Vinylverbindung (I) oder (II) ist, sekundäre und tertiäre Gruppen, die vom α -Olefin abgeleitet sind, vorhanden. Eine Struktur, in der tertiäre Kohlenstoffreste durch eine Methylengruppe voneinander getrennt sind, eine Struktur, in der tertiäre Kohlenstoffreste durch zwei Methylengruppen voneinander getrennt sind, eine Struktur, in der tertiäre Kohlenstoffreste durch drei Methylengruppen voneinander getrennt sind, oder eine Struktur, in der tertiäre Kohlenstoffreste durch vier oder mehr Methylengruppen voneinander getrennt sind, sind abhängig von den Sequenzen im Polymergerüst vorhanden. Solche Polymerstrukturen können mit ^{13}C -NMR bestimmt werden.

[0072] Als durch die vorliegende Erfindung hergestelltes Copolymer kann ein Copolymer mit Sequenzen, in denen zwei oder mehrere Vinylverbindungen mit einem voluminösen Substituenten in der gleichen Richtung gebunden sind (sogenannte "Kopf-an-Schwanz-Bindung") ebenfalls erhalten werden, und in diesem Fall ist eine Struktur vorhanden, in der tertiäre Kohlenstoffatome durch eine Methylengruppe voneinander getrennt sind.

[0073] Spezielle Beispiele der anderen zu copolymerisierenden Vinylverbindungen schließen Methylvinylether, Ethylvinylether, Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril und Essigsäurevinylester ein. Eine oder mehrere von ihnen werden vorzugsweise verwendet.

[0074] Die vorliegende Erfindung wird im Einzelnen durch die Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben. Jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht darauf beschränkt. Die Eigenschaften jedes Copolymers in den Beispielen wurden mit folgenden Verfahren bestimmt:

(1) Die Grenzviskosität $[\eta]$ wurde bei 135°C mit einem Ubbelohde-Viskosimeter unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel gemessen.

(2) Der Glasübergangspunkt und Schmelzpunkt wurden unter Verwendung von DSC (SSC-5200, hergestellt von SEIKO INSTRUMENT CO.) unter folgenden Bedingungen gemessen und aus dem Wendepunkt bestimmt.

Erwärmen: von 20°C bis 200°C (20°C/min), Halten für 10 min.

Abkühlen: von 200°C bis -50°C (20°C/min), Halten für 10 min.

Messung: von -50°C bis 300°C (20°C/min)

(3) Der Gehalt einer Vinylcyclohexaneinheit in einem Copolymer und die Struktur des Copolymers wurden mit ^{13}C -NMR-Analyse bestimmt.

^{13}C -NMR-Apparatur: DRX600, hergestellt von BRUKER Co.

Lösungsmittel für Messung: ein Gemisch von o-Dichlorbenzol und o-Dichlorbenzol-d₄ in einem Verhältnis von 4 : 1 (Volumenverhältnis)

Temperatur für Messung: 135°C

Beispiel 1

[0075] In einen 400 ml Autoklaven, in dem die Atmosphäre durch Argon ersetzt worden war, wurden 21 ml Vinylcyclohexan und 125 ml wasserfreies Toluol eingebracht. Nach Erwärmen auf 30°C wurde Ethylen bis zu 0,8 MPa eingebracht. Weiter wurden 2,8 ml einer Lösung von Methylaluminoxan in Toluol [MMAO, hergestellt von Tosoh Akzo Corp., auf Al-Atome umgerechnete Konzentration = 6 Gew.-%] eingebracht und anschließend eine Lösung (tatsächlich im suspendierten Zustand) von 1,1 mg Isopropylidenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid (hergestellt von Boulder Co., Ltd.), gelöst in 1,1 ml wasserfreiem Toluol, eingebracht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde eine Stunde gerührt und dann in 500 ml Ethanol gegossen und ein ausgefallener weißer Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Feststoff wurde mit Methanol gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 26,23 g eines Polymers erhalten wurden.

[0076] Das Polymer wies eine Grenzviskosität $[\eta]$ von 0,63 dl/g und einen Gehalt der Vinylcyclohexaneinheit von 18 mol-% auf.

[0077] Ein aus dem Polymer gebildeter gepresster Bogen wies sehr hohe Transparenz auf und besaß ausgezeichnete Biegsamkeit und elastische Erholung. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des so erhaltenen Polymers ist in Fig. 1 gezeigt. Es wurde gezeigt, dass das Polymer eine Struktur aufwies, in der die mit einer Cyclohexylgruppe substituierten Kohlenstoffatome voneinander durch drei Methylengruppen getrennt sind und dass die mit einer Cyclohexylgruppe substituierten Kohlenstoffatome voneinander durch eine Methylengruppe getrennt sind.

Beispiel 2

[0078] Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass die Lösung von 1,1 mg Isopropylidenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid, gelöst in 1,1 ml wasserfreiem Toluol, in eine Lösung von 1,3 mg Isopropylidenbis(4,5-benzo-1-indenyl)zirkoniumdichlorid (hergestellt von Boulder Co., Ltd.), gelöst in 1,3 ml wasserfreiem Toluol, geändert wurde, wobei 22,36 g eines Polymers erhalten wurden. Das Polymer wies eine Grenzviskosität $[\eta]$ von 0,69 dl/g und einen Gehalt an Vinylcyclohexaneinheit von 20 mol-% auf.

[0079] Ein aus dem Polymer gebildeter gepresster Bogen wies sehr hohe Transparenz auf und besaß ausgezeichnete Biegsamkeit und elastische Erholung. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des so erhaltenen Polymers ist in Fig. 2 gezeigt. Es wurde gezeigt, dass das Polymer eine Struktur aufwies, in der die mit einer Cyclohexylgruppe substituierten Kohlenstoffatome voneinander durch drei Methylengruppen getrennt sind und dass die mit einer Cyclohexylgruppe substituierten Kohlenstoffatome voneinander durch eine Methylengruppe getrennt sind.

Vergleichsbeispiel 1

[0080] Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass 125 ml wasserfreies Toluol in 122 ml entwässertes Toluol geändert wurde und die Lösung von 1,1 mg Isopropylidenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid, gelöst in 1,1 ml wasserfreiem Toluol, in eine Lösung von 2,2 mg Biscyclopentadienylzirkoniumdichlorid (hergestellt von Strem Co., Ltd.); gelöst in 4,5 ml entwässertem Toluol, geändert wurde, wobei 11,70 g eines Polymers erhalten wurden. Der Gehalt an Vinylcyclohexaneinheit betrug 0,31 mol-%. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des so erhaltenen Polymers ist in Fig. 3 gezeigt.

Beispiel 3

[0081] In einen 400 ml-Autoklaven, in dem die Atmosphäre durch Argon ersetzt worden war, wurden 103 ml Vinylcyclohexan und 44 ml wasserfreies Toluol eingebracht. Nach Erwärmen auf 30°C wurde Ethylen bis zu 0,8 MPa eingebracht. Weiter wurden 2,8 ml einer Lösung von Methylaluminoxan in Toluol [MMAO, hergestellt von Tosoh Akzo Corp., auf Al-Atome umgerechnete Konzentration = 6 Gew.-%] eingebracht und anschließend eine Lösung (tatsächlich in suspendiertem Zustand) von 1,1 mg Isopropylidenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid (hergestellt von Boulder Co., Ltd.), gelöst in 1,1 ml wasserfreiem Toluol, eingebracht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde eine Stunde gerührt und dann in 500 ml Ethanol gegossen und der ausgefallene weiße Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Feststoff wurde mit Methanol gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 18,63 g Polymer erhalten wurden.

[0082] Das Polymer wies eine Grenzviskosität $[\eta]$ von 0,34 dl/g und einen Gehalt an Vinylcyclohexaneinheit von 36 mol-% auf.

[0083] Ein aus dem Polymer gebildeter gepresster Bogen wies sehr hohe Transparenz auf und besaß ausgezeichnete Biegsamkeit und elastische Erholung.

[0084] Es wurde gezeigt, dass das Polymer eine Struktur aufwies, in der die mit einer Vinylcyclohexylgruppe substituierten Kohlenstoffatome voneinander durch eine Methylengruppe getrennt sind.

[0085] Das ^{13}C -NMR-Spektrum des so erhaltenen Polymers ist in Fig. 4 gezeigt. Es wurde gezeigt, dass das Polymer eine Struktur aufwies, in der die mit einer Cyclohexylgruppe substituierten Kohlenstoffatome voneinander durch drei Methylengruppen getrennt sind und dass die mit einer Cyclohexylgruppe substituierten Kohlenstoffatome voneinander durch eine Methylengruppe getrennt sind.

Vergleichsbeispiel 2

[0086] Beispiel 3 wurde wiederholt, außer dass 44 ml wasserfreies Toluol in 40 ml wasserfreiem Toluol geändert wurden und die Lösung von 1,1 mg Isopropylidenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid, gelöst in 1,1 ml wasserfreiem Toluol in eine Lösung von 2,2 mg Biscyclopentadienylzirkoniumdichlorid (hergestellt von Strem Co., Ltd.), gelöst in 4,5 ml entwässertem Toluol, geändert wurde, wobei 0,10 g eines Polymers erhalten wurden. Der Gehalt an Vinylcyclohexaneinheit betrug 0,23 mol-%. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des so erhaltenen Polymers ist in Fig. 5 gezeigt.

Beispiel 4

[0087] In einen 300 ml-Glasreaktor, in dem die Atmosphäre durch Argon ersetzt worden war, wurden 68,4 ml Vinylcyclohexan und 26,6 ml wasserfreies Toluol eingebracht. Nach Erwärmen auf 30°C wurde Ethylen bis zu 0,1 MPa eingebracht. Weiter wurden 2,8 ml einer Lösung von Methylaluminoxan in Toluol [MMAO, hergestellt von Tosoh Akzo Corp., auf Al-Atome umgerechnete Konzentration = 6 Gew.-%] eingebracht und anschließend eine Lösung (tatsächlich in suspendiertem Zustand) von 1,1 mg Isopropylidenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid (hergestellt von Boulder Co., Ltd.), gelöst in 2,2 ml wasserfreiem Toluol, eingebracht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde 40 Minuten gerührt und dann in 500 ml Ethanol gegossen und der ausgefallene weiße Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Feststoff wurde mit Methanol gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 20,80 g Polymer erhalten wurden.

[0088] Das Polymer wies eine Grenzviskosität $[\eta]$ von 0,35 dl/g, eine Glasübergangstemperatur von 93°C und einen Gehalt an Vinylcyclohexaneinheit von 82 mol-% auf.

[0089] Ein aus dem Polymer gebildeter gepresster Bogen wies sehr hohe Transparenz auf. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des so erhaltenen Polymers ist in Fig. 6 gezeigt. Es wurde gezeigt, dass das Polymer eine Struktur aufwies, in der die mit einer Cyclohexylgruppe substituierten Kohlenstoffatome voneinander durch drei Methylengruppen getrennt sind und dass die mit einer Cyclohexylgruppe substituierten Kohlenstoffatome voneinander durch eine Methylengruppe getrennt sind.

Beispiel 5

[0090] In einen 300 ml-Glasreaktor, in dem die Atmosphäre durch Argon ersetzt worden war, wurden 68,4 ml Vinylcyclohexan und 3 ml wasserfreies Toluol eingebracht. Nach Erwärmen auf 30°C wurde Ethylen bis zu 0,1 MPa eingebracht. Weiter wurden 6,9 ml einer Lösung von Methylaluminoxan in Toluol [MMAO, hergestellt von Tosoh Akzo Corp., auf Al-Atome umgerechnete Konzentration = 6 Gew.-%] eingebracht und anschließend eine Lösung von 21,6 mg Isopropylidenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid (hergestellt von Boulder Co., Ltd.), gelöst in 21,6 ml wasserfreiem Toluol, eingebracht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde eine Stunde gerührt und dann in 500 ml Ethanol gegossen und der ausgefallene weiße Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Feststoff wurde mit Ethanol gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 44,40 g Polymer erhalten wurden.

[0091] Das Polymer wies Schmelzpunkte von 238°C und 381°C auf.

[0092] Das ^{13}C -NMR-Spektrum des so erhaltenen Polymers ist in Fig. 7 gezeigt.

Beispiel 6

[0093] In einen 300 ml-Glasreaktor, in dem die Atmosphäre durch Argon ersetzt worden war, wurden 68,4 ml Vinylcyclohexan und 17,3 ml wasserfreies Toluol eingebracht. Nach Erwärmen auf 30°C wurde Ethylen bis zu 0,1 MPa eingebracht. Weiter wurden 5,6 ml einer Lösung von Methylaluminoxan in Toluol [MMAO, hergestellt von Tosoh Akzo Corp., auf Al-Atome umgerechnete Konzentration = 6 Gew.-%] eingebracht und anschließend eine Lösung (tatsächlich in suspendiertem Zustand) von 4,3 mg Isopropylidenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid (hergestellt von Boulder Co., Ltd.), gelöst in 8,7 ml wasserfreiem Toluol, eingebracht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde eine Stunde gerührt und dann in 500 ml Ethanol gegossen und der ausgefallene weiße Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Feststoff wurde mit Ethanol gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 29,00 g Polymer erhalten wurden.

[0094] Das Polymer wies eine Grenzviskosität $[\eta]$ von 0,18 dl/g, eine Glasübergangstemperatur von 62°C und einen Gehalt an Vinylcyclohexaneinheit von 55 mol-% auf.

[0095] Ein aus dem Polymer gebildeter gepresster Bogen wies sehr hohe Transparenz auf. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des so erhaltenen Polymers ist in Fig. 8 gezeigt.

Beispiel 7

[0096] In einen 400 ml-Autoklaven, in dem die Atmosphäre durch Argon ersetzt worden war, wurden 180 ml 3,3-Dimethyl-1-buten und 5 ml wasserfreies Toluol eingebracht. Nach Erwärmen auf 30°C wurde Ethylen bis zu 0,2 MPa eingebracht. Weiter wurden 5,6 ml einer Lösung von Methylaluminoxan in Toluol [MMAO, hergestellt von Tosoh Akzo Corp., auf Al-Atome umgerechnete Konzentration = 6 Gew.-%] eingebracht und anschließend eine Lösung (tatsächlich in suspendiertem Zustand) von 4,3 mg Isopropylidenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid (hergestellt von Boulder Co.,

Ltd.), gelöst in 8,7 ml wasserfreiem Toluol, eingebracht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde eine Stunde gerührt und dann in 500 ml Ethanol gegossen und der ausgefallene weiße Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Feststoff wurde mit Ethanol gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 1,98 g Polymer erhalten wurden.

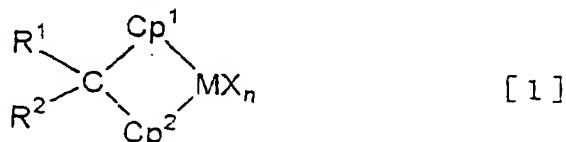
[0097] Das Polymer wies eine Grenzviskosität $[\eta]$ von 2,13 dl/g, einen Schmelzpunkt von 123°C und einen Gehalt an 3,3-Dimethyl-1-buteneinheit von 2,3 mol% auf. Ein aus dem Polymer gebildeter gepresster Bogen wies sehr hohe Transparenz auf und besaß ausgezeichnete Biegsamkeit und elastische Erholung. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des so erhaltenen Polymers ist in Fig. 9 gezeigt.

[0098] Wie vorstehend beschrieben, wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur effizienten Herstellung eines Polymers oder Copolymers bereitgestellt, das Einheiten einer Vinylverbindung mit einem voluminösen Substituenten enthält.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polymers, umfassend die Polymerisation einer Vinylverbindung (I) der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$, in der die sterischen Parameter Es und B1 des Substituenten R –1,64 oder weniger bzw. 1,53 oder mehr sind, oder einer Vinylverbindung (II) der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$, in der ein Substituent R' ein sekundärer oder tertiärer Alkylrest ist, in Gegenwart eines Katalysators, erhalten durch Kombinieren:

(A) einer Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel [1]



in der M ein Übergangsmetall darstellt; jeder Rest Cp^1 und Cp^2 unabhängig ein anionisches Gerüst vom Cyclopentadienyltyp darstellt; jeder Rest R^1 und R^2 unabhängig ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt und sie verbunden sein und eine Ringstruktur durch C bilden können; X ein Halogenatom, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Heteroatom darstellt; und n eine Zahl von 0 bis 4 darstellt;

(B) mindestens einer Aluminiumverbindung, ausgewählt aus den folgenden (B1) bis (B3):

(B1) eine Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel $\text{E}^1_a\text{AlZ}_{3-a}$,

(B2) ein cyclisches Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $\{-\text{Al}(\text{E}^2)-\text{O}\}_b$, und

(B3) ein lineares Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $\text{E}^3\{-\text{Al}(\text{E}^3)-\text{O}-\}_c\text{AlE}^3_2$

(wobei E^1 bis E^3 jeweils einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen und alle Reste E^1 , E^2 und E^3 gleich oder verschieden sein können; Z ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom darstellt und alle Reste Z gleich oder verschieden sein können; a eine Zahl darstellt, die $0 < a \leq 3$ erfüllt; b eine ganze Zahl von nicht weniger als 2 darstellt; und c eine ganze Zahl von nicht weniger als 1 darstellt); und

(C) mindestens einer Borverbindung, ausgewählt aus den folgenden (C1) bis (C3):

(C1) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3$,

(C2) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $\text{G}^+(\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3\text{Q}^4)^-$ und

(C3) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $(\text{L}-\text{H})^+(\text{BQ}^1\text{Q}^2\text{Q}^3\text{Q}^4)^-$

(wobei B ein Boratom im dreiwertigen Wertigkeitszustand ist, Q^1-Q^4 ein Halogenatom, Kohlenwasserstoffrest, halogenierter Kohlenwasserstoffrest, eine substituierte Silylgruppe, ein Alkoxyrest oder eine disubstituierte Aminogruppe sind, die jeweils gleich oder verschieden sein können. G^+ ist ein anorganisches oder organisches Kation, L eine neutrale Lewis-Base und $(\text{L}-\text{H})^+$ eine Brönsted-Säure).

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Vinylverbindung (I) oder (II) eine Verbindung ist, ausgewählt aus 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, Vinylcyclopentan, Vinylcyclohexan, 4,4-Dimethyl-1-penten, 3-Ethyl-1-penten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 3,3-Dimethyl-1-penten, 3,5,5-Trimethyl-1-hexen, 3,4-Dimethyl-1-penten, 3-Ethyl-4-methyl-1-penten und 3,3-Dimethyl-4-methyl-1-penten.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Vinylverbindung (I) oder (II) Vinylcyclohexan oder 3,3-Dimethyl-1-buten ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Vinylverbindung (I) oder (II) homopolymerisiert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Vinylverbindung (I) oder (II) homopolymerisiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Vinylverbindung (I) oder (II) homopolymerisiert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein lineares Olefin mit der Vinylverbindung (I) oder (II) copolymerisiert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 2, wobei ein lineares Olefin mit der Vinylverbindung (I) oder (II) copolymerisiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 3, wobei ein lineares Olefin mit der Vinylverbindung (I) oder (II) copolymerisiert wird.

Hierzu 9 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

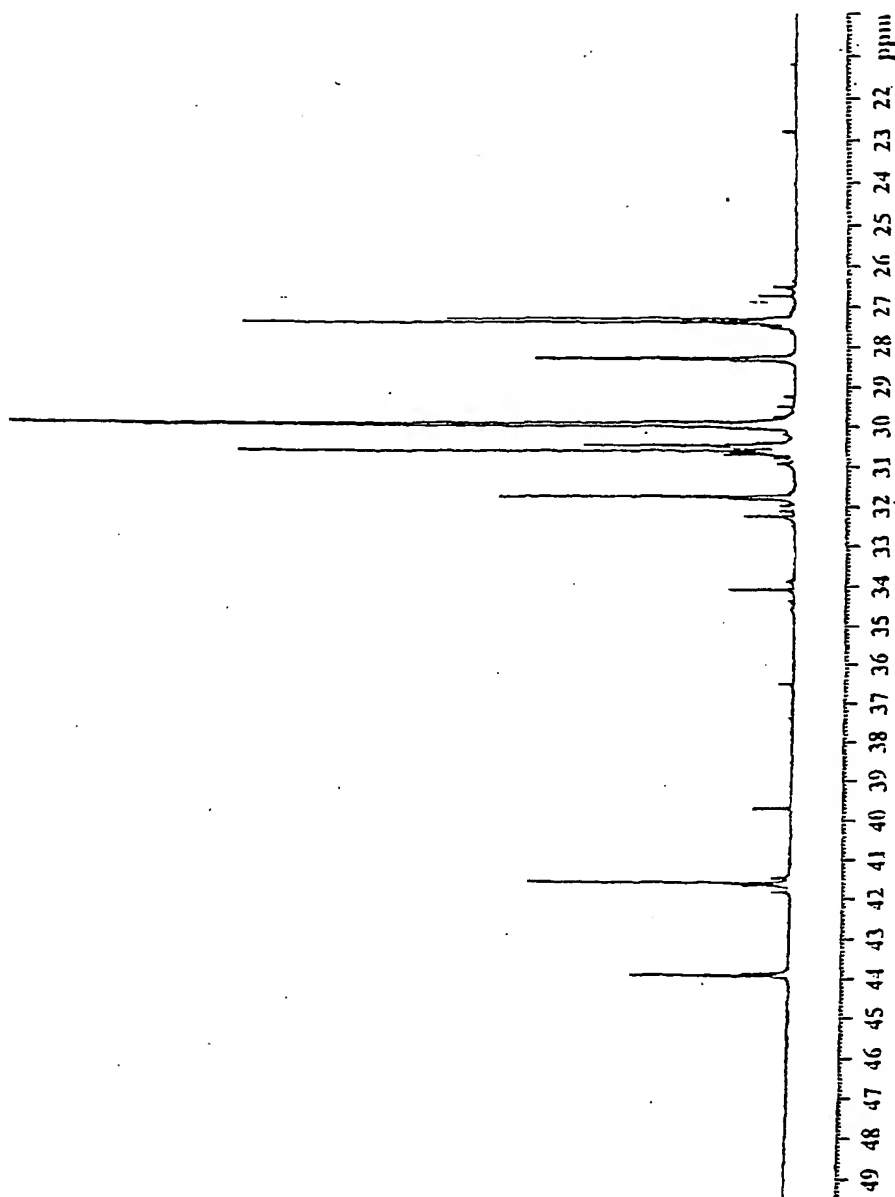


Fig. 2

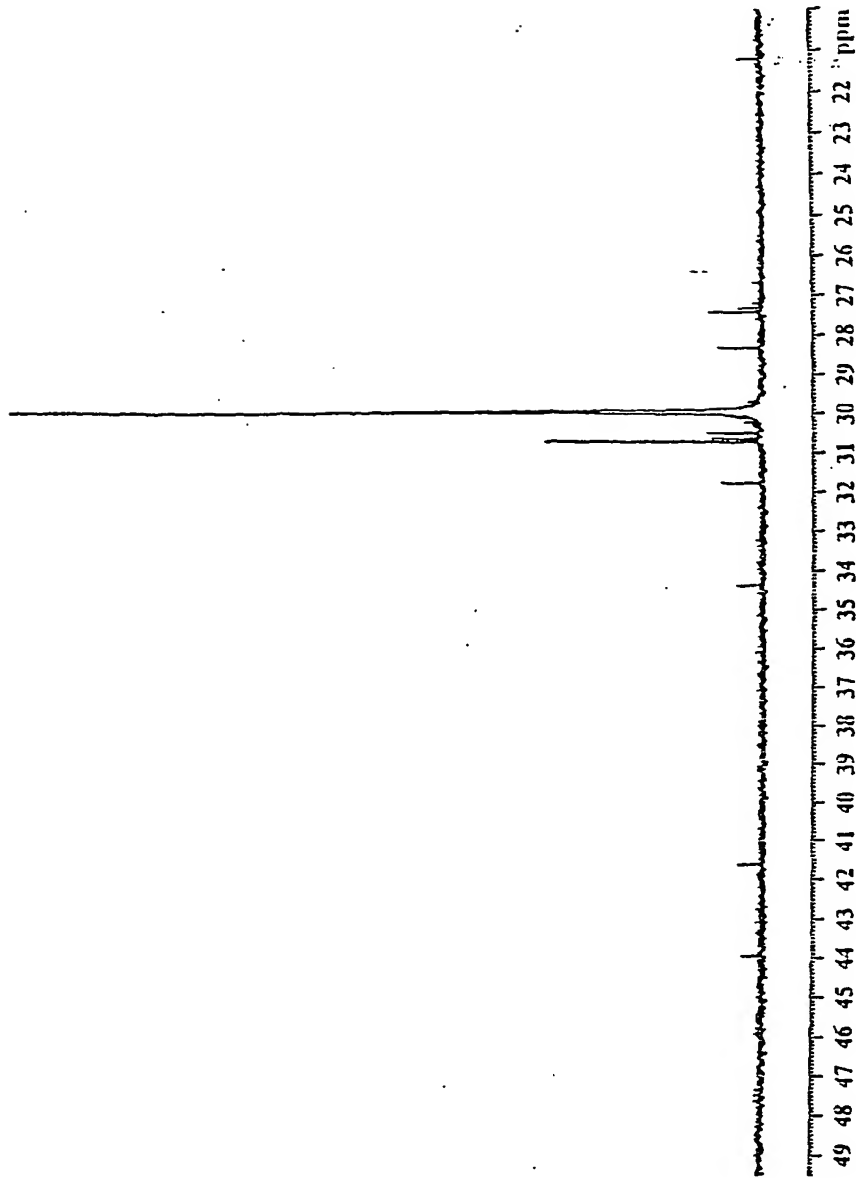


Fig. 3

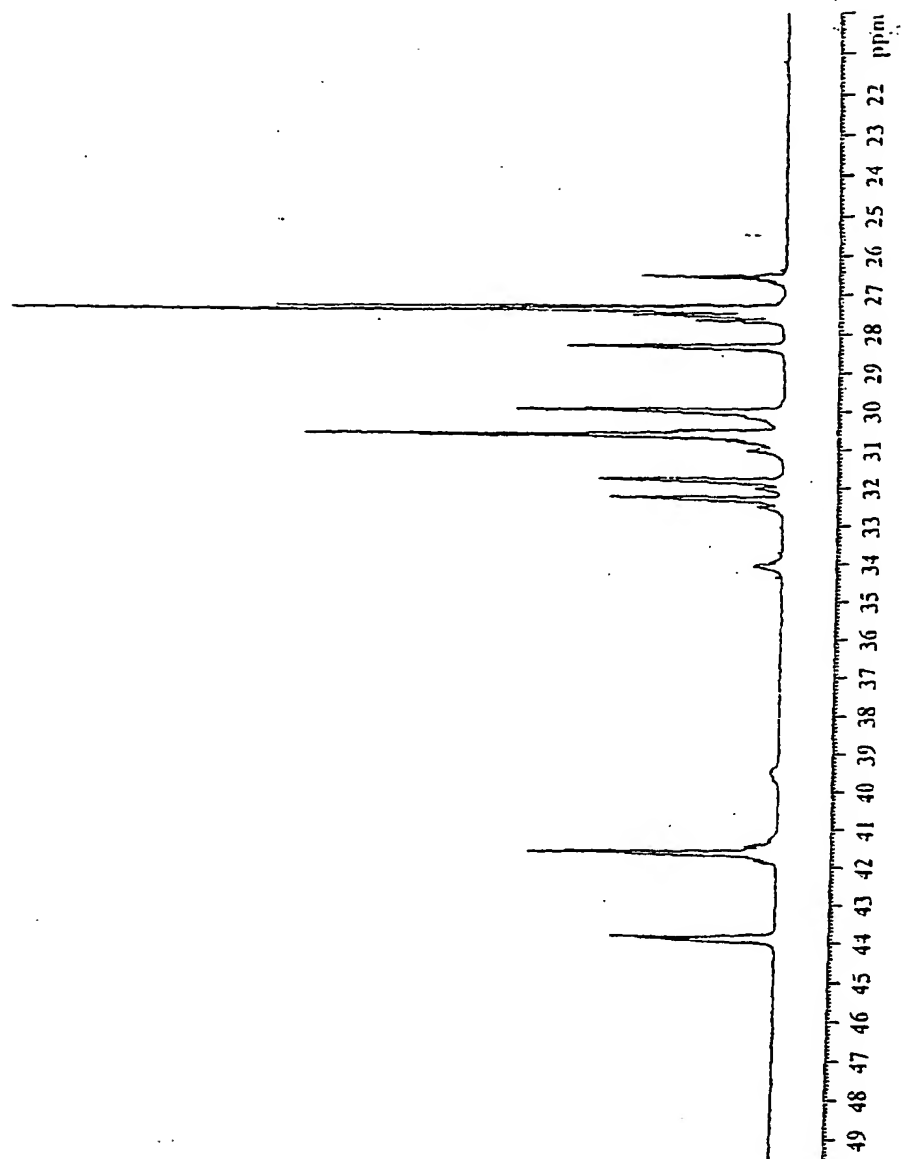


Fig. 4

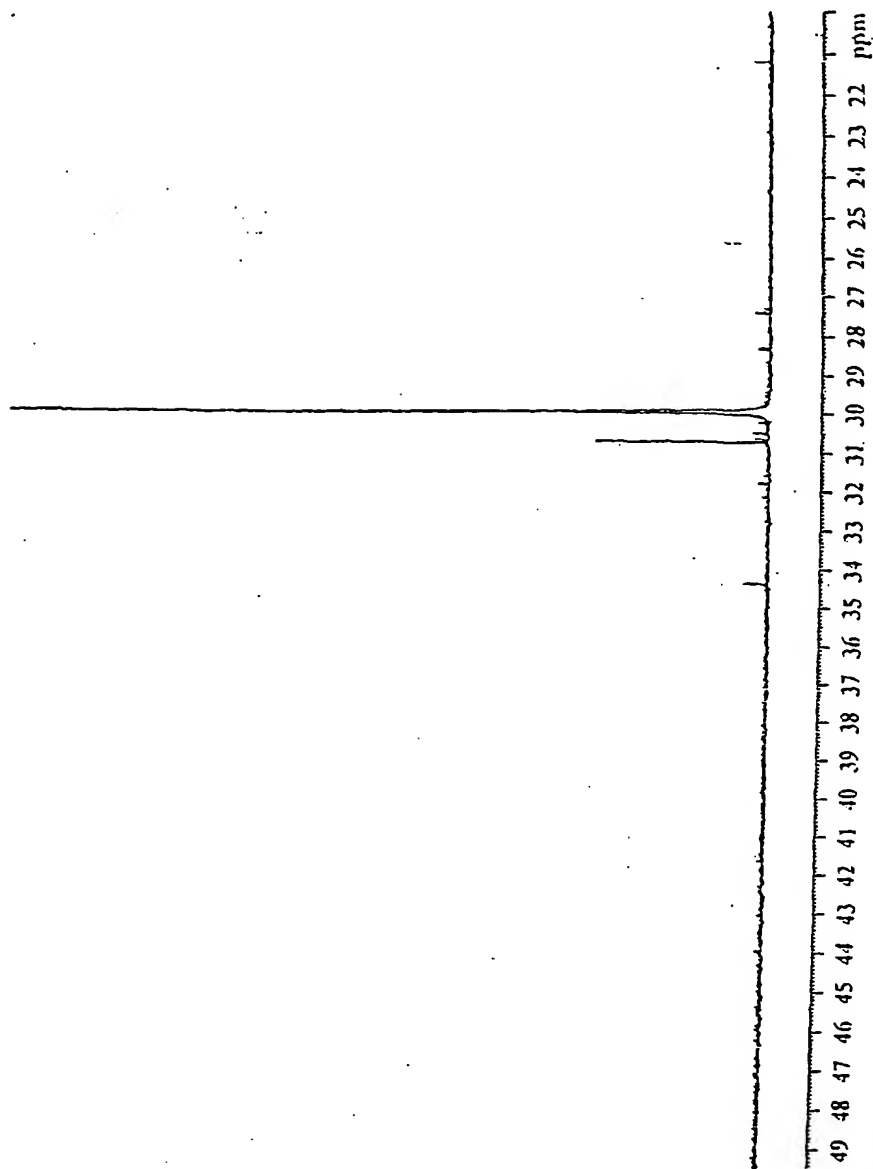


Fig. 5

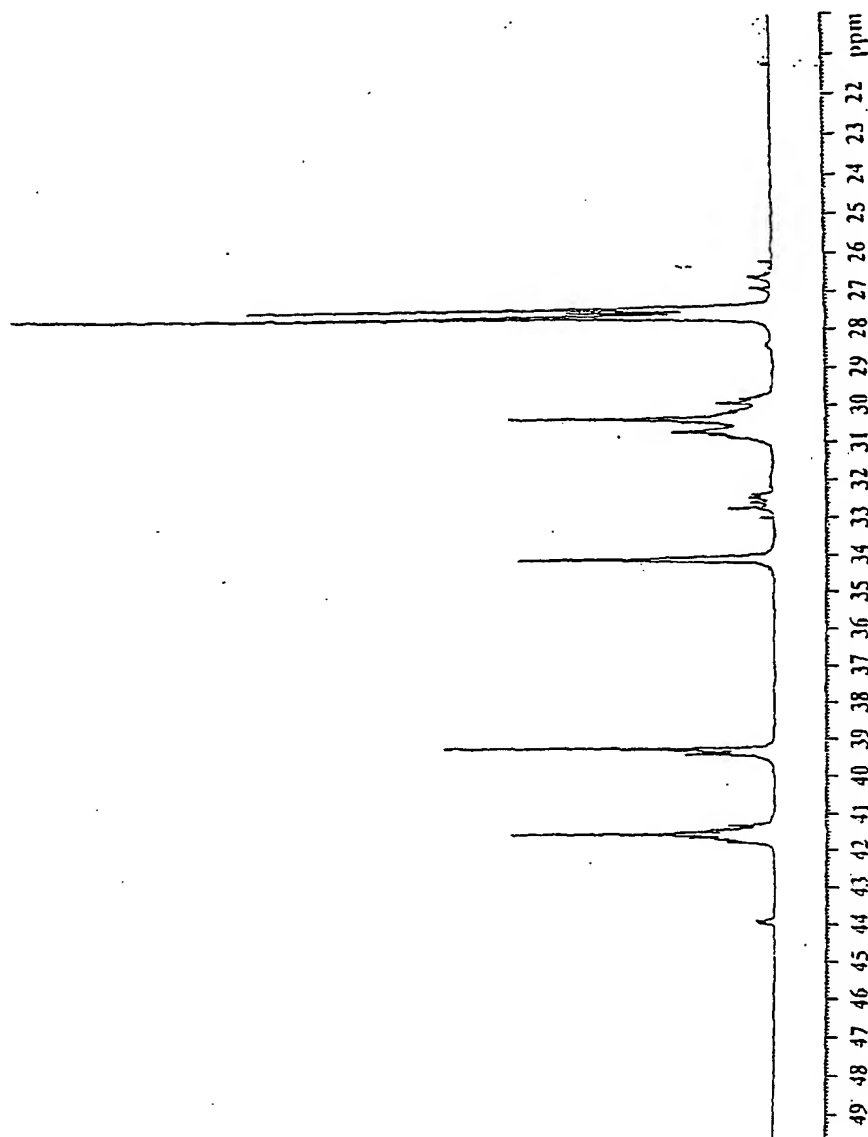


Fig. 6

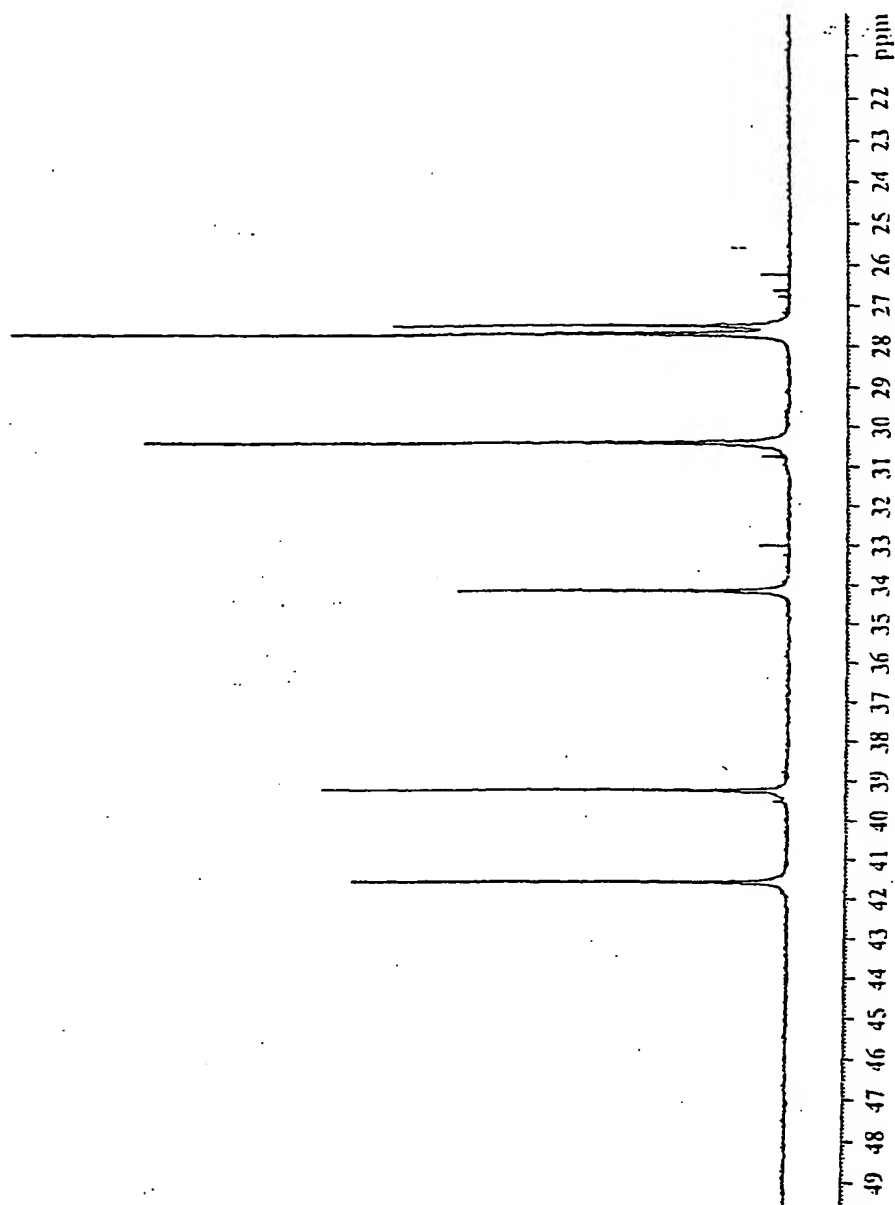


Fig. 7

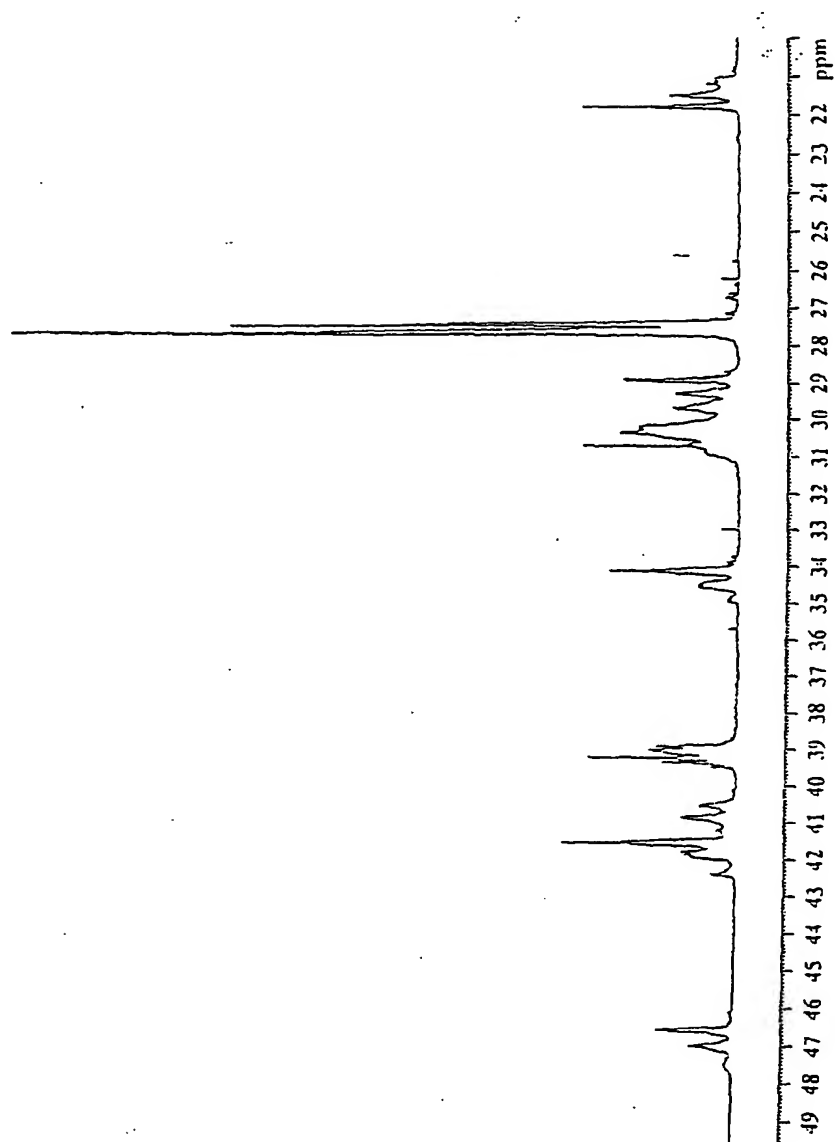


Fig. 8

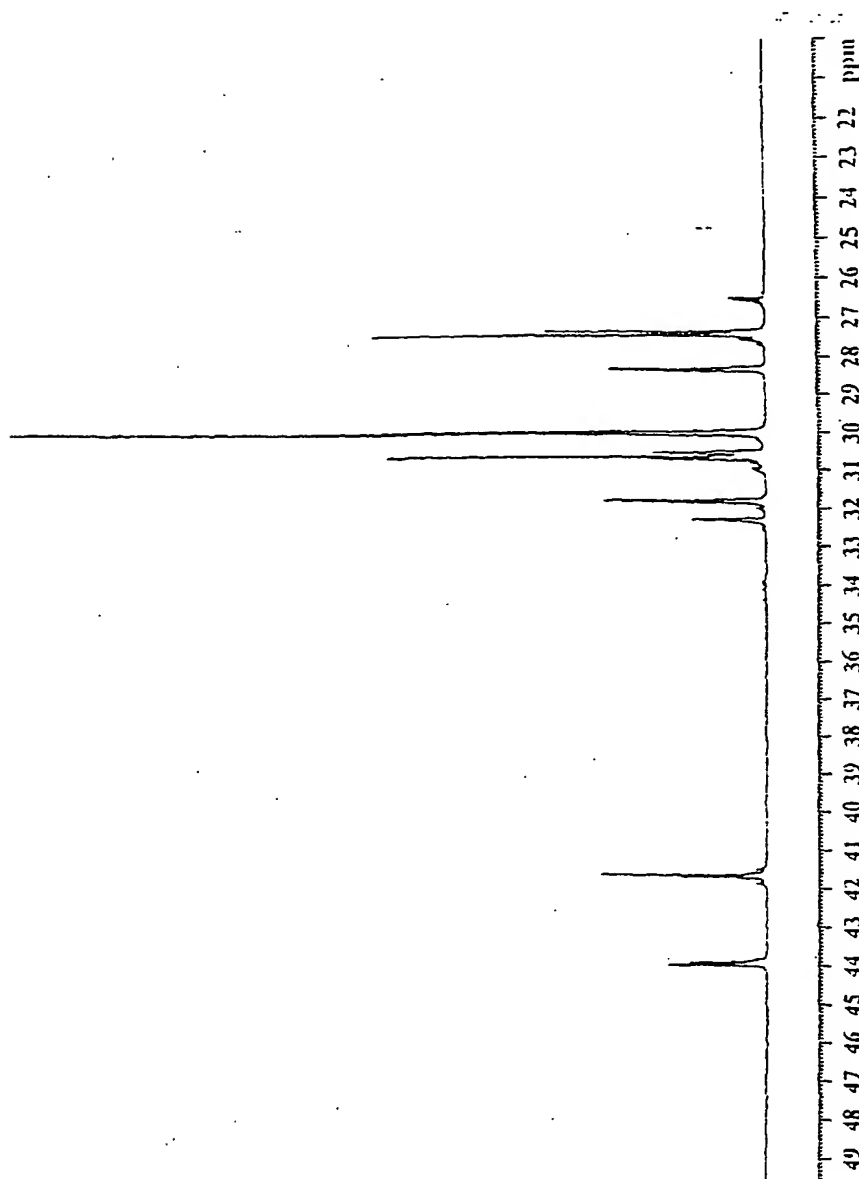


Fig. 1

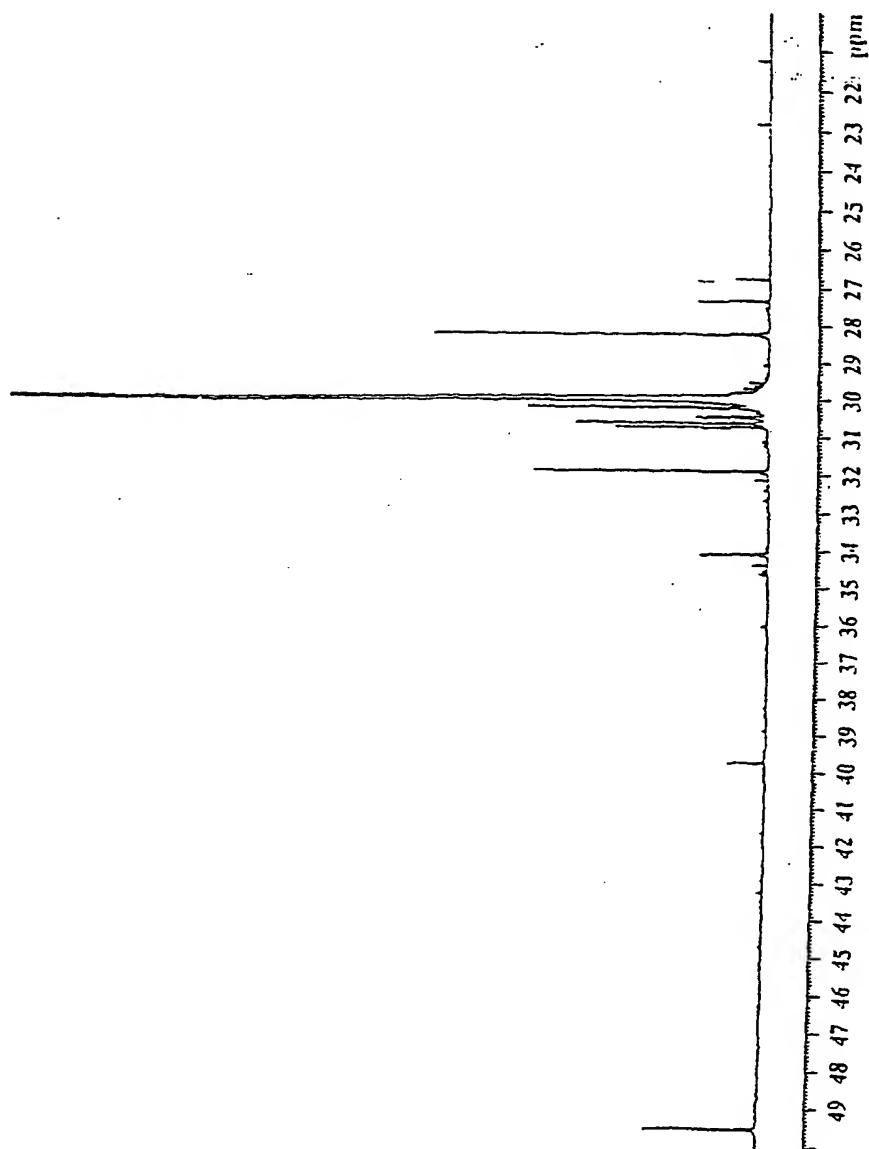


Fig. 9